

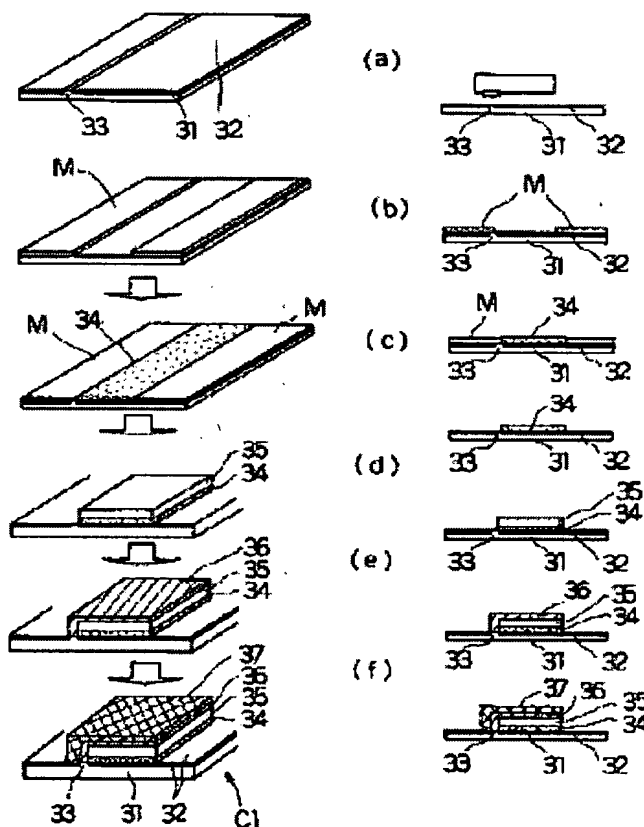
# DYE SENSITIZATION TYPE SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

**Patent number:** JP2002367686  
**Publication date:** 2002-12-20  
**Inventor:** SANO TOSHIYUKI; NAKAJIMA JUNJI; TOYODA TATSUO  
**Applicant:** AISIN SEIKI  
**Classification:**  
 - international: *H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00;*  
 (IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04  
 - european:  
**Application number:** JP20010177745 20010612  
**Priority number(s):** JP20010177745 20010612

Report a data error here

## Abstract of JP2002367686

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solar cell in which transmission of carbon is prevented and the carbon does not directly contact the transparent conductive membrane installed on the photo-electrode side, and, after firing and installation on the solar cell, electrical potential is generated between the photo-electrode and the counter electrode when light is irradiated on it and performs completely as a battery, and which has improved yield of manufacture and improved conversion efficiency. **SOLUTION:** This is a dye sensitization type solar cell in which a transparent conductive membrane 31 is laminated on a glass substrate 33 and a first photo-electrode 34 made of a dense material is laminated on the transparent conductive membrane 32, and a second photo-electrode 35 made of a porous material is laminated on the first photo-electrode 34, and a separator 36 made of a porous material is laminated on the second photo-electrode 35, and a counter electrode 37 made of a porous carbon layer is laminated on the separator, and a photo-sensitization dye is carried by the above first photo-electrode 34 and the second photo-electrode 35, and an electrolyte is filled between the above transparent conductive membrane 32 and the counter electrode 37. The mean particle size of the constituting particles of the first photo-electrode 34 is smaller than the mean particle size of the constituting particles of the second photo-electrode 35.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-367686  
(P2002-367686A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-177745(P2001-177745)

(22) 出願日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 佐野 利行

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72) 発明者 中島 淳二

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72) 発明者 豊田 竜生

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

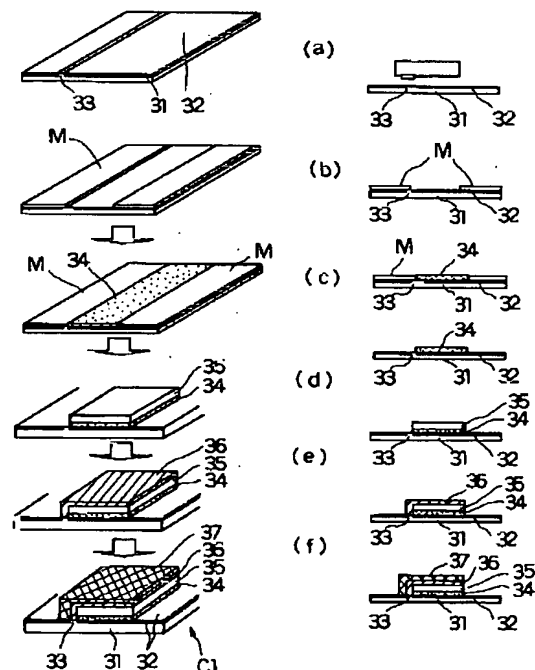
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンの通過を防ぎ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上することを課題とする。

【解決手段】 ガラス基板31に透明導電膜32が積層され、前記透明導電膜32に緻密質からなる第1光電極34が積層され、前記第1光電極34に多孔質からなる第2光電極35が積層され、前記第2光電極35に多孔質からなるセパレータ36が積層され、前記セパレータ36に多孔質であるカーボン層からなる対極37が積層され、前記第1光電極34と前記第2光電極35には光増感色素が担持され、前記透明導電膜32と前記対極37の間に電解質が充填された色素増感型太陽電池であって、前記第1光電極34の構成粒子の平均粒子径は前記第2光電極35の構成粒子の平均粒子径よりも小さい色素増感型太陽電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板に透明導電膜が積層され、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極が積層され、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極が積層され、前記第2光電極に多孔質からなるセパレータが積層され、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極が積層され、前記第1光電極と前記第2光電極には光増感色素が担持され、前記透明導電膜と前記対極の間に電解質が充填された色素増感型太陽電池であって、前記第1光電極の構成粒子の平均粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項2】 前記第1光電極の平均孔径は、前記第2光電極の平均孔径よりも小さく、前記対極のカーボン2次粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池。

【請求項3】 前記第1光電極の平均膜厚は、前記第2光電極、前記セパレータ、前記対極のいずれの平均膜厚よりも薄いことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池。

【請求項4】 前記第2光電極の構成粒子は、前記セパレータの構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池。

【請求項5】 前記第2光電極の平均膜厚は、前記セパレータの平均膜厚よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池。

【請求項6】 前記の対極は前記セパレータ端面より内方に積層されていることを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池。

【請求項7】 ガラス基板に透明導電膜を積層する工程と、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極を積層する工程と、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極を積層する工程と、前記第2光電極に多孔質であるセパレータを積層する工程と、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極を積層する工程とからなる色素増感型太陽電池の製造方法であって、前記第1光電極の構成粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷にて印刷、乾燥、焼成をそれぞれ各工程で行うことを特徴とする請求項7記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項9】 前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷法にて、印刷、乾燥をそれぞれ各工程で行い、前記対極の乾燥後、一度に前記第1光電極、前記第2光電極、前記セパレータ、前記対極を焼成することを特徴とする請求項7記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記第1光電極の平均粒子径は25nm

m以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法。

【請求項11】 前記第1光電極の平均孔径が50nm以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法。

【請求項12】 前記第1光電極の平均膜厚が1μm以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法。

【請求項13】 前記第2光電極の平均粒子径が250nmより小さく、前記セパレータの平均粒子径は250nmより大であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法。

【請求項14】 前記第2光電極の平均膜厚が7μmより大であり、前記セパレータの平均膜厚が7μmより小さいことを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素増感型太陽電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の産業の発達によりエネルギー及び電力の使用量が急増している。そのため一酸化炭素など環境汚染物質の排出も増え、地球環境を守るため無視できない量になっている。太陽エネルギーを電気に変換する太陽電池は、直接には汚染物質を排出せずに電力を製造できるので、その普及が期待されている。しかし、従来のシリコンを使用した太陽電池は、製造コストが高い問題があり、大規模電力用としては期待されるような普及に至っていない。

【0003】このシリコンを使用した太陽電池に替わる製造コストが低い太陽電池として、半導体粒子に可視光を吸収する色素を担持した光電変換活性物質層を有する色素増感型太陽電池（湿式太陽電池ともいう）が注目されている。これは色素に光が照射されると伝導電子とホールが生成し、伝導電子は色素を担持している半導体粒子に移動、ホールは接触している電解液中の酸化還元種から電子を受け取り消滅する。これらの光電気化学反応により、電子の流れが発生し、光エネルギーを電気エネルギーに変換できるものである。

【0004】色素増感型太陽電池とそのモジュールに関する文献として、Andreaus Kay, Michael Graetzelの“Solar Energy Materials Solar Cells” (vol 44 (1996) 99-117頁)のLow cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powderが開示されている。

【0005】この文献には、図9に示すように、光電極235、多孔質層からなるセパレータ236、多孔質カーボンからなる対極237といった3層構造が開示されている。この3層構造の製造方法としては、まず第1層の光電極235をグラビア印刷やスクリーン印刷で全面を印刷し、乾燥、焼成後にパターン化を機械加工、エアージェット、レーザースクライビング等で行う。次に第2層であるセパレータ236を全面印刷し乾燥、焼成する。このときも第1層と同様の加工を行う。さらに第3層目の対極237を全面印刷し、乾燥、焼成後、上記と同様の加工を行なう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記技術において、光電極235、セパレータ236は電気化学的反応面積を増やすためとイオンの拡散抵抗を低減するため、多孔質なものが求められるが、3層目の対極237であるカーボンを印刷する際に、微細なカーボンが多孔質なセパレータ236や光電極235を貫通し、透明導電膜232まで到達する場合がある。そのため、焼成後も光電極235と対極電位が同じになり電池内部ショートが多発し、電池として機能しないことがある。

【0007】また、直列セルを形成するため光電極235、セパレータ236、対極237をそれぞれ全面に印刷しているが、各工程ごとにセルを分離するための加工が必要であり煩雑である。また各層の乾燥収縮量や熱膨張率の違いがあり、乾燥時や焼成時においてクラックが入りやすく、製造可能なサイズには制限がある。

【0008】さらに、直列セルを形成するため各層ごとに機械加工やエアージェット、レーザースクライビングを用いてセル間を分離しているが、機械加工やエアージェットにおいては加工幅が大きくなり、所望の微細加工や加工精度が十分得られない。

【0009】また機械加工やレーザースクライビングでは光電気化学反応に寄与する1層のみを加工することが困難で、時として完全に除去しなければいけない層が残ってしまったり、透明導電膜232まで加工してしまい、セルの直列性がなくなることがある。

【0010】機械加工、エアージェット、レーザースクライビングの3者に共通する問題点は、加工の際に大量の加工屑が発生し、この加工屑は、完全除去できず一部加工溝に残った加工屑が導電パスを形成し、電池内部ショートやマイクロショートを誘発する可能性がある。またこうした加工屑はセル間のシールを担う熱融着シートの完全融着を阻害し電解液が隣のセルと共用になり、その結果、電池内部ショートになる可能性が生じる。

【0011】本発明は、上記課題を解決したもので、光電極を第1光電極と第2光電極の2層にし、カーボンを主体とする多孔質対極の印刷の際、たとえば多孔質セパレータや第2光電極に浸透しても、透明導電膜に接触する緻密な第1光電極層を配設することにより、直接カーボ

ンが第1光電極側の透明導電膜と接することを防ぐものである。それゆえ、焼成後、太陽電池セルに組付けると、第1光電極及び第2光電極と、対極との間に電位が発生し、太陽電池として完全に機能し、変換効率が良好で、太陽電池生産の歩留まりが向上する色素増感型太陽電池とその製造方法を提供するものである。

【0012】また、セルを構成する各層を1つずつ区切ってパターン印刷すれば、全面積を印刷するのに比較し、印刷面積が小さくなり、乾燥時や焼成時の収縮量が小さくなるためクラックが入りにくい。さらに電池の製造の際、機械加工等の加工工程がなく工程が簡素化できるばかりでなく、加工屑が出ないというメリットがあり、各工程において光電極、セパレータ、対極の粒子で汚染することがない。また加工屑が誘発する電池内部ショートやシール不良からくる電解液短絡ショートもない色素増感型太陽電池とその製造方法を提供するものである。

【0013】また、カーボンを主体とする多孔質対極の印刷時に、印刷後のレベリングで回り込んで透明導電性膜にカーボンが接することを防止し、焼成後も光電極と対極電位が発生し電池として完全に機能し、電池生産の歩留まりが著しく向上する色素増感型太陽電池とその製造方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するためになされた請求項1の発明は、ガラス基板に透明導電膜が積層され、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極が積層され、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極が積層され、前記第2光電極に多孔質からなるセパレータが積層され、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極が積層され、前記第1光電極と前記第2光電極には光増感色素が担持され、前記透明導電膜と前記対極の間に電解質が充填された色素増感型太陽電池であって、前記第1光電極の構成粒子の平均粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池である。

【0015】請求項1の発明により、第1光電極に第2光電極よりも微細な平均粒子径をもつ構成粒子を用いることにより、第1光電極は第2光電極に比べ緻密化される。カーボンを主体とする多孔質対極の印刷の際、例えば多孔質からなるセパレータや第2光電極に浸透しても、透明導電膜に接触する第1光電極層が緻密化しており、第2光電極を通過したカーボンの通過を防ぎ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。

【0016】上記技術的課題を解決するためになされた請求項2の発明は、前記第1光電極の平均孔径は、前記

第2光電極の平均孔径よりも小さく、前記対極のカーボン2次粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池である。

【0017】請求項2の発明により、第1光電極の平均孔径が第2光電極の平均孔径よりも小さく且つカーボンの2次粒子の平均粒子径よりも小さいため、第2光電極の細孔を通過したカーボンの通過を防ぐことができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。

【0018】上記技術的課題を解決するためになされた請求項3の発明は、前記第1光電極の平均膜厚は、前記第2光電極、前記セパレータ、前記対極のいずれの平均膜厚よりも薄いことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池である。

【0019】請求項3の発明により、クラックの入りやすい緻密な第1光電極のクラックが無くなり、第2光電極の細孔を通過したカーボンがクラックを介した通過を防ぐことができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。

【0020】なお、上記のクラックがなくなる原因は、第1電極は、緻密でほとんど気孔のないものが望まれるため、微細な粒子で構成されているが、電極膜が薄ければ基板と粒子の接合力が支配的で、膜がはがれないが、膜が厚くなると粒子間の接合力が支配的になり、相対的に基板と粒子の接合力が弱くなり、焼成の際に粒子間距離の収縮が3次元的におこり、電極膜が踏みとどまることができず、クラックが入る。一方、第2電極、セパレータ、対極などの多孔質な膜は、気孔が粒子間距離の収縮や粒子間の接合力の緩衝作用をもち、膜厚を厚くしてもクラックが入りにくく、またクラックの成長が気孔で止まると推定される。

【0021】上記技術的課題を解決するためになされた請求項4の発明は、前記第2光電極の構成粒子は、前記セパレータの構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池である。

【0022】請求項4の発明により、セパレータよりも小さい平均粒子径をもつ構成粒子を第2光電極に用いることにより、セパレータに比べ第2光電極の気孔率は減少し、セパレータの細孔を通過したカーボンが第2光電極によって通過量を減少することができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生

し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率も向上する。また電気化学的には直接反応場とならないセパレータに大きな構成粒子を用いることにより、入射光反射や散乱が増加される効果があり、変換効率が向上する一因となる。

【0023】上記技術的課題を解決するためになされた請求項5の発明は、前記第2光電極の平均膜厚は、前記セパレータの平均膜厚よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池である。

【0024】請求項5の発明により、第2光電極の平均膜厚をセパレータより大きくすることでセパレータの細孔を通過したカーボンが第2光電極によって通過量を減少させることができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率も向上する。また電池セル内に電気化学的には直接反応場とならないセパレータの体積を相対的に減少させることにより、第2光電極と対極の反応場が増加するため変換効率が向上する一因となる。

【0025】上記技術的課題を解決するためになされた請求項6の発明は、前記の対極は前記セパレータ端面より内方に積層されていることを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池である。

【0026】請求項6の発明により、対極の片方の端部をセパレータよりも内側に入れることによって、ペースト状のカーボンがセパレータや第2光電極の外側を流れ透明導電膜に直達することを防止するものである。太陽電池セルを直列接続する場合、対極のカーボンが隣接するセルの光電極と同じ電位になるようスクライブで絶縁された隣接するセルの透明導電膜と1ヶ所接触する。対極が同じセル内の透明導電膜と接触する部分が存在すると、電池内部でのショートが発生する。これを回避するためセパレータよりも内側に対極のカーボンを設置することで歩留まり向上が可能となる。

【0027】上記技術的課題を解決するためになされた請求項7の発明は、ガラス基板に透明導電膜を積層する工程と、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極を積層する工程と、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極を積層する工程と、前記第2光電極に多孔質であるセパレータを積層する工程と、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極を積層する工程とからなる色素増感型太陽電池の製造方法であって、前記第1光電極の構成粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法である。

【0028】請求項7により、カーボンを主体とする多孔質対極を印刷する際、例えば多孔質層からなるセパレータや第2光電極にカーボンが浸透しても、透明導電膜

に接触する第1光電極を緻密な層にすることにより第2光電極を通過したカーボンの通過を防ぎ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し、変換効率が向上する。

【0029】上記技術的課題を解決するためになされた請求項8の発明は、前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷にて印刷、乾燥、焼成をそれぞれ各工程で行うことを特徴とする請求項7記載の色素増感型太陽電池の製造方法である。

【0030】請求項8により、セルを構成する各層を1つずつ区切って所望の形状にパターンを形成したスクリーン印刷にて印刷するため、全面積を印刷するのに比較し、印刷面積が小さくなり乾燥時や焼成時の収縮量が小さくなるためクラックが入りにくい。さらに電池の製造の際、機械加工等の加工工程が無く、工程が簡素化できるばかりでなく、加工屑が出ないというメリットがあり、各工程において光電極、セパレータ、対極カーボンの粒子でセルを汚染することがない。

【0031】また加工屑が誘発する光電極と対極の直接接触による電池内部ショートやシール部に加工屑を巻き込んでおこるシール不良で隣接するセルの電解液の短絡がない。また、積層する層を形成する各々の工程で焼成するメリットは、印刷の際、焼成により下層が堅牢化され印刷精度が出しやすい点とペーストに含まれる有機成分が短時間で除去可能であり、各層に残留する有機成分が極力減らすことが可能である点である。

【0032】上記技術的課題を解決するためになされた請求項9の発明は、前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷法にて、印刷、乾燥をそれぞれ各工程で行い、前記対極の乾燥後、一度に前記第1光電極、前記第2光電極、前記セパレータ、前記対極を焼成することを特徴とする請求項7記載の色素増感型太陽電池の製造方法である。

【0033】請求項9により、セルを構成する各層を1つずつ区切って所望の形状にパターンを形成したスクリーン印刷にて印刷するため、全面積を印刷するのに比較し、印刷面積が小さくなり乾燥時や焼成時の収縮量が小さくなるためクラックが入りにくい。さらに電池の製造の際、機械加工等の加工工程が無く工程が簡素化できるばかりでなく加工屑が出ないというメリットがあり各工程において光電極、セパレータ、対極カーボンの粒子でセルを汚染することがない。

【0034】また加工屑が誘発する光電極と対極の直接接触による電池内部ショートやシール部に加工屑を巻き込んでおこるシール不良で隣接するセルの電解液が短絡することのない色素増感型太陽電池およびそのモジュールとその製造方法を提供することが可能である。一度に

焼成をするメリットは4回の焼成回数を1回で済ますため、エネルギーコストやリードタイムの大幅な短縮化が可能であるという点である。

【0035】上記技術的課題を解決するためになされた請求項10の発明は、前記第1光電極の平均粒子径は25nm以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法である。

【0036】請求項10により、第1光電極の平均粒子径は25nm以下であると緻密化が進み第2光電極を通過したカーボンの通過を第1光電極で防ぐことができ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。第1光電極の平均粒子径が25nmより大であると緻密化が進まずカーボンが第1光電極を通過し透明導電膜に直達する可能性がある。

【0037】上記技術的課題を解決するためになされた請求項11の発明は、前記第1光電極の平均孔径が50nm以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法である。

【0038】請求項11により、第1光電極の平均細孔径が50nm以下であると、第2光電極を通過したカーボンの通過を第1光電極で防ぐことができ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。第1光電極の平均細孔径が50nmより大であると、カーボンが第1光電極を通過し、透明導電膜に直達する可能性がある。

【0039】上記技術的課題を解決するためになされた請求項12の発明は、前記第1光電極の平均膜厚が1μm以下であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法である。

【0040】請求項12により、第1光電極の平均膜厚が1μm以下であるとクラックの入りにくい緻密質な第1光電極のクラックが無くなり、第2光電極を通過したカーボンの通過を第1光電極で防ぐことができ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。第1光電極の平均膜厚が1μmより大であるとクラックが発生し、カーボンが第1光電極を通過し、透明導電膜に直達する可能性がある。

【0041】上記技術的課題を解決するためになされた請求項13の発明は、請求項13により、前記第2光電

極の平均粒子径が250nmより小さく、前記セパレータの平均粒子径は250nmより大であることを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法である。

【0042】請求項13により、第2光電極の平均粒子径が250nmより小さく、セパレータの平均粒子径が250nmより大であると、セパレータに比べ第2光電極の気孔率は減少しセパレータの細孔を通過したカーボンが第2光電極によって通過量を減少することができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率も向上する。また電気化学的には直接反応場とならないセパレータに大きな構成粒子を用いることにより、入射光反射や散乱が増加される効果があり、変換効率が向上する一因となる。

【0043】第2光電極の平均粒子径が250nm以上で、セパレータの平均粒子径が250nm以下であると、セパレータを通過したカーボンが第2光電極を容易の通過し透明導電膜に直達する可能性が増加する。

【0044】上記技術的課題を解決するためになされた請求項14の発明は、前記第2光電極の平均膜厚が7 $\mu$ mより大であり、前記セパレータの平均膜厚が7 $\mu$ mより小さいことを特徴とする請求項1あるいは請求項7記載の色素増感型太陽電池及びその製造方法である。

【0045】請求項14は、第2光電極の平均膜厚が7 $\mu$ mより大きく、セパレータの平均膜厚が7 $\mu$ m以下であると、第2光電極の平均膜厚をセパレータより大きくすることでセパレータの細孔を通過したカーボンが第2光電極によって通過量を減少することができ、請求項1と同様の効果である直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率も向上する。また電池セル内に電気化学的には直接反応場とならないセパレータの体積を相対的に減少させることにより、第2光電極と対極の反応場が増加するため、変換効率が向上する一因となる。第2光電極の平均膜厚が7 $\mu$ m以下で、セパレータの平均膜厚が7 $\mu$ mより大であるとセパレータを通過したカーボンが第2光電極を容易の通過し透明導電膜に直達する可能性が増加する。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明について図1～図7を参照して説明する。

【0047】本発明は、図2に示すように、ガラス基板31に透明導電膜32が積層され、前記透明導電膜32に緻密質からなる第1光電極34が積層され、前記第1光電極34に多孔質からなる第2光電極35が積層さ

れ、前記第2光電極35に多孔質からなるセパレータ36が積層され、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極37が積層され、前記第1光電極34と前記第2光電極35には光増感色素が担持され、前記透明導電膜32と前記対極37の間に電解質が充填された色素増感型太陽電池であって、前記第1光電極34の構成粒子の平均粒子径は前記第2光電極35の構成粒子の平均粒子径よりも小さい。

【0048】前記第1光電極34の平均孔径は前記対極37のカーボン2次粒子の平均粒子径より小さい。第1光電極34の平均粒子径は25nm以下であることが好ましい。またその平均粒径は50nm以下であることが好ましい。

【0049】また、図3に示すように、前記対極37は前記セパレータ36端面より内方に積層する構造によって電池内部でのショート防止効果を図ることができる。

【0050】また上記色素増感型太陽電池の製造方法は、図1に示すように、ガラス基板31に透明導電膜32を積層する工程と、前記透明導電膜32に緻密質からなる第1光電極34を積層する工程と、前記第1光電極34に多孔質からなる第2光電極35を積層する工程と、前記第2光電極35に多孔質であるセパレータ36を積層する工程と、前記セパレータ36に多孔質であるカーボン層からなる対極37を積層する工程とからなる色素増感型太陽電池の製造方法であって、前記第1光電極34の構成粒子径は前記第2光電極35の構成粒子の平均粒子径よりも小さい。

【0051】上記工程は、前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷にて印刷、乾燥、焼成をそれぞれ各工程で行う製造方法と、前記各工程の積層はパターンを形成したスクリーン印刷法にて、印刷、乾燥をそれぞれ各工程で行い、前記対極の乾燥後、一度に前記第1光電極、前記第2光電極、前記セパレータ、前記対極を焼成する製造方法とがある。

【0052】次に具体的にその実施例を、実施例1から実施例3に基づいて説明する。

【0053】（実施例1）純粋に第1光電極34の緻密層がカーボンと透明導電膜32との接触を防止する効果を確認するため1セルのみの構成にした。

【0054】図1(a)はガラス基板加工を示す工程図である。厚み1.1mmのガラスに0.5 $\mu$ mのフッ素ドーパ酸化スズからなる透明導電膜32付きのガラス基板31にセルを直列接続させるためセル間の絶縁を目的に、50 $\mu$ m幅のスクライブ33をYAGレーザーにて加工した。

【0055】図1(b)は第1光電極(光電極緻密層)34形成のためのマスクのスクリーン印刷を示す工程図である。図1(c)は第1光電極34のディップコートまたはスクリーン印刷(パターン印刷)を示す工程図である。

【0056】図1(b)、(c)に示すよう、第1光電極(緻密層)34は次のように形成される。予め塗布しない部分を焼成温度で熱分解ガス化するペースト材料からなるマスクMでマスクし、アナターゼ100%の酸化チタン平均1次粒子径6 nmのチタニアゾルを数回ディップコート、もしくは平均粒子径25 nm以下の酸化チタンを分散し、セルロース系バインダを混合した。

【0057】その後、ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン固形分濃度16 wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合したものを使用する。印刷後、乾燥し、450°Cで焼成した。膜厚は1 μm以内で第1光電極34が形成される。

【0058】図1(d)は第2光電極35の印刷(パターン印刷)・乾燥・焼成を示す工程図である。

【0059】第2光電極35は、次のように形成される。アナターゼ100%の酸化チタン平均粒子径250 nm以下の粒子を分散し、セルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン固形分濃度10 wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。印刷乾燥後450°Cで焼成した。膜厚8-17 μm(平均膜厚12.5 μm)の第2光電極35が形成された。

【0060】図1(e)はセパレータ36の印刷(パターン印刷)・乾燥・焼成を示す工程図である。

【0061】セパレータ(多孔質層)36は、次のように形成される。ルチル100%の酸化チタン平均粒子径が250 nmより大きな粒子と平均粒子径20 nmの酸化ジルコニウムを分散し、セルロース系バインダ混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン、酸化ジルコニウム固形分濃度15 wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合し、印刷乾燥後450°Cで焼成した。膜厚3-7 μm(平均膜厚5 μm)のセパレータ36が形成された。

【0062】図1(f)は対極(多孔質カーボン層)37の印刷(パターン印刷)・乾燥・焼成を示す工程図である。

【0063】対極37は、次のように形成される。比表面積800 m<sup>2</sup>/g以上のカーボンブラック、平均粒子径5 μmのグラファイト、平均1次粒子径6 nmの酸化チタンを1:5:1とし、セルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等、溶媒置換しながら混合し、最終的に固形分濃度30 wt%になるようペーストを調合し、印刷乾燥後450°Cで焼成した。膜厚50-60 μmの対極37が形成された。

【0064】なお上記セパレータ36は、直接接続する対極37(多孔質カーボン層)がスクライブラインを超

える必要があり、第1光電極34及び第2光電極35と、対極37の側面での直接接触を避けるため、断面L字状に形成され、その一端(図1、図2の下端)がガラス基板31のスクライプ33と接触している。

【0065】また対極37も断面L字状に形成され、直接接合を形成する際の電池のインターコネクションとして、その一端(図1、図2の下端)が透明導電膜32と接触している。

【0066】上記工程により形成された実施例1の電極本体D1の断面斜視図を図2に示す。また図3は、対極37をセパレータ36の端面よりも内部に後退させて積層させた電極本体D2の断面斜視図である。これは上記の対極37がセパレータ36の端面よりdの距離、内方に積層されている。dの距離は、一般的には0.2 mmから0.5 mmが望ましい。

【0067】また、図4は、比較例としての従来技術である第1光電極(緻密層)34のない電極DPの断面斜視図である。

【0068】次に、各上記電極ともアセトニトリルに色素cis-Di(tiocyanato)-bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-Rutheniumを3×10<sup>-4</sup> mol/L濃度になるよう溶解し、色素溶液としたものに、上記対極まで焼成した電極本体D1、D2、DPを含浸し、色素を第1光電極34と第2光電極35に吸着させた。

【0069】さらに、図5に示すように、熱融着シートとしてアイオノマーのSurllyn(商標名:デュボン製)をラミネートしたPETフィルム38をトップカバーとして透明導電膜32が露出している部分を熱融着し、電極本体D1、D2、DPに対応するセルC1、C2、CPを作成した。

【0070】その後、アセトニトリルに0.03 mol/LのI<sub>2</sub>(ヨウ素)と0.3 mol/LのLiI(リチウムヨウ素)を溶解したものを、電解液とし、上記のセルC1の空間部Vに注入し封止を行い、色素増感型太陽電池セルC11を製造した。セルC2、CPも同様な方法で色素増感型太陽電池セルC22、CPPを製造した。

【0071】上記の方法で得られた色素増感型太陽電池を、それぞれ5ヶづつ作製し、AM1.5スペクトル分布のキセノンランプを用いたソーラーシミュレータで100 mW/cm<sup>2</sup>の条件下の太陽電池特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0072】

【表1】



No.	サンプル	(対応図)	変換効率	歩留まり
6	実施例1-1 第1光電極 +第2光電極	D1 (図1、図2)	$\eta=5.87\%$	5/5
7			$\eta=5.82\%$	
8			$\eta=6.08\%$	
9			$\eta=5.98\%$	
10			$\eta=6.01\%$	
11	実施例1-2 第1光電極 +第2光電極 (対極面積を小さくしたセル)	D1 (図1、図2)	$\eta=6.07\%$	4/5
12			$\eta=5.95\%$	
13			$\eta=6.13\%$	
14			$\eta=6.06\%$	
15			$\eta=0$ (ショート)	
16	実施例1-2 第1光電極 +第2光電極	D2 (図1、図3)	$\eta=5.49\%$	5/5
17			$\eta=5.56\%$	
18			$\eta=5.52\%$	
19			$\eta=5.61\%$	
20			$\eta=5.44\%$	
21	実施例1-2 第1光電極 +第2光電極 (対極面積を小さくしたセル)	D2 (図3)	$\eta=5.65\%$	5/5
22			$\eta=5.83\%$	
23			$\eta=5.76\%$	
24			$\eta=5.81\%$	
25			$\eta=5.79\%$	
1	比較例1	D3 (図4)	$\eta=0$ (ショート)	2/5
2			$\eta=0$ (ショート)	
3			$\eta=4.53\%$	
4			$\eta=5.68\%$	
5			$\eta=0$ (ショート)	

表1から、本発明実施例1のNo. 6-10、11-15のように、光電極を第1光電極34と第2光電極35の2層とし、第1光電極を緻密層としたものは、従来の比較例1もNo. 1-5に比べ歩留まりが向上した。

【0073】また、対極カーボンの光電極側の透明導電膜32への浸透による内部ショート防止の効果も確認された。電子顕微鏡で第1電極34の緻密層を観察したが、カーボンが緻密層を貫通し光電極側の透明導電膜へ到達したものはみとめられなかった。

【0074】No. 15のショートはカーボンが緻密層を貫通したのではなく、印刷後のレベリングの際、本来対極37がL字型に印刷-乾燥-焼成されるが、対極37のペーストが流れ、コの字型になり透明導電膜32に接触していることが判った。

【0075】また実施例1は、変換効率もよく性能も向上した。この理由は、光電極を第1光電極32、第2光電極33のように2層以上にすることで光の散乱効率が向上し、取り出すことのできる電流が散乱効率に応じ上昇し、出力(変換効率)が向上したと考えられる。

【0076】また実施例1のNo. 16-25の対極36をセパレータ層より小さくしたセルC2からなる色素増感型太陽電池は、対極36がコの字型にならず、L字型に印刷-乾燥-焼成されるようになりショートがなくなり、歩留まりがさらに向上した。これは、対極面積が減少した分、変換効率も面積減少に応じ若干低下したが、電池内部でのショート防止効果が確認できた。

【0077】(実施例2)次に、上記の実施例1は単位セルにより説明したが、モジュールの製造法を図6

(a)から図6(e)に示す。

【0078】図6(a):100×100mm厚み1.1mmの透明導電膜500nm付きのガラス基板131にセルを直列接続させるためセル間絶縁を目的に、50μm幅のスクライブ133をYAGレーザーを用いて加工した。

【0079】図6(b):第1光電極(緻密層)134は、平均粒子径25nm以下の酸化チタンを水に分散し、セルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン固形分濃度16wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。幅10mm長さ90mmで7セル分同時に印刷可能なパターンのスクリーンを用い、印刷後、乾燥し450°Cで焼成した。膜厚は1μm以下で形成されていた。

【0080】図6(c):第2光電極(多孔質層)135は、酸化チタン平均1次粒子径25nmの粒子を分散し、セルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン固形分濃度10wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。

【0081】図6(d):スクリーンは第1光電極(緻密層)134と同様のパターンであるがメッシュを粗くした。第1光電極(緻密層)134と重なるよう印刷乾燥後450°Cで焼成した膜の厚みは8-17μmであった。

【0082】セパレータ136にはルチル100%の酸化チタン平均粒子径で250nmより大きな粒子と平均

1次粒子径20nmの酸化ジルコニウムを分散しセルロース系バインダ混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン、酸化ジルコニウム固形分濃度15wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。幅11mm 長さ90mmで7セル分、第1光電極134の端面にパターンを合わせ、図6(d)に示すように、1mmは第1光電極134の片側を覆うようL字状に印刷した。印刷乾燥後450°Cで焼成した。膜厚は3-7μmであった。

【0083】その後、対極137のカーボンは、比表面積800m<sup>2</sup>/g以上のカーボンブラック、平均粒子径5μmのグラファイト、平均1次粒子径6nmの酸化チタンを1:5:1としセルロース系バインダを混合した。

【0084】その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に固形分濃度30wt%になるようペーストを調合し、最終的に固形分濃度30wt%になるようにペーストを調合し、幅12mm 長さ90mmで7セル分、第1光電極134、第2光電極135の端面にパターンを合わせ、図6(d)のように、1mmはセパレータ136の片側を覆うようL字状に印刷した。印刷乾燥後450°Cで焼成した。膜厚は20-60μmであった。4層全体の全体の膜厚は30-75μmであった。乾燥、焼成を繰り返した各層は乾燥収縮や焼成収縮によるクラックは認められなかった。

【0085】上記の方法で7セル直列接続されたモジュールを3つ作製した。各セルともアセトニトリルに色素cis-Di(tiocyanato)-bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-Rutheniumを3×10<sup>-4</sup>mol/Lを3×10<sup>-4</sup>mol/L濃度になるよう溶解し、色素溶液としたものに上記対極まで焼成したセルを含浸し色素を吸着させた。その後、図7に示すように、熱融着シートとしてアイオノマーのSurlynをラミネートしたPETフィルム138をトップカバーとして透明導電膜が露出している部分を熱融着しセルを作成した。その後アセトニトリルに0.03mol/LのI<sub>2</sub>(ヨウ素)と、0.3mol/LのLiI(ヨウ化リチウム)を溶解したものを電解液とし、上記の各空隙部Vに注入し、封止を行い、モジュールMが完成した。

【0086】その後、AM1.5スペクトル分布のキセノンランプを用いたソーラーシミュレータで100mW/cm<sup>2</sup>の条件下で太陽電池特性を測定した。

(実施例3)次に本発明の実施例3の色素増感型太陽電池モジュールによる製造法を示す。各工程図の図は実施例2と同様であり、モジュールの製造法を図6(a)から図6(e)に示す。焼成のタイミングを変更したのが本製造方法である。

【0087】図6(a):100mm×100mm 厚み1.1mmの透明導電膜500nm付きのガラス基板

にセルを直列接続させるためセル間絶縁を目的に50μm幅のスクライブ133をYAGレーザーを用いて加工した。

【0088】図6(b):第1光電極(緻密層)134は平均1次粒子径25nmの酸化チタンを分散しセルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し最終的に酸化チタン固形分濃度16wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。幅10mm 長さ90mmで7セル分同時に印刷可能なパターンのスクリーンを用い、印刷後十分に乾燥した。乾燥膜厚は2μm以下で形成されていた。

【0089】図6(c):第2光電極(多孔質層)135は、酸化チタン平均1次粒子径25nmの粒子を分散しセルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し最終的に酸化チタン固形分濃度10wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。

【0090】図6(d):スクリーンは第2光電極(緻密層)135と同様のパターンであるがメッシュを粗くした。光電極緻密層と重なるよう印刷し十分に乾燥した膜の厚みは25-50μmであった。

【0091】セパレータ136にはルチル100%の酸化チタン平均粒子径250nm以上の粒子と平均粒子径20nmの酸化ジルコニウムを分散しセルロース系バインダ混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン、酸化ジルコニウム固形分濃度15wt%になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。幅11mm 長さ90mmで、7セル分、第1光電極134、第2光電極135の端面にパターンを合わせ、図6(d)に示すように、1mmはセパレータ136の片側を覆うよう断面L字状に印刷した。印刷後十分に乾燥した。乾燥膜厚は10-25μmであった。

【0092】次に、対極137のカーボンは比表面積800m<sup>2</sup>/g以上のカーボンブラック、平均粒子径5μmのグラファイト、平均1次粒子径6ナノメートルの酸化チタンを1:5:1としセルロース系バインダを混合した。

【0093】その後、ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に固形分濃度30wt%になるようペーストを調合し、幅12mm 長さ90mmで7セル分、第2光電極134の端面にパターンを合わせ、図6(e)に示すように、1mmは光電極の片側をL字状に覆うよう印刷した。印刷した後、十分に乾燥し450°Cで、光電極焼成2層、セパレータ、対極を一度に焼成した。全体の膜厚は30-85μmであった。

【0094】乾燥を繰り返した各層は、乾燥収縮によるクラックも発見されず、焼成後もクラックは認められなかった。上記の方法で7セル直列接続されたモジュールを3つ作製した。

【0095】各セルともアセトニトリルに色素 *cis*-Di(thiocyanato)-bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-Ruthenium を  $3 \times 10^{-4}$  mol/L を  $3 \times 10^{-4}$  mol/L 濃度になるよう溶解し、色素溶液としたものに上記対極まで焼成したセルを含浸し、色素を吸着させた。その後、図7に示すように、熱融着シートとしてアイオノマーの Surlyn をラミネートした PET フィルム 138 をトップカバーとして透明導電膜が露出している部分を熱融着しセルを作成した。次に、アセトニトリルに  $0.03$  mol/L の  $I_2$  (ヨウ素) と  $0.3$  mol/L の LiI (リチウムヨウ素) を溶解したものを電解液とし、上記の各空隙部 V に注入し、封止を行い色素増感型太陽電池モジュール M が完成した。

【0096】その後、AM1.5 スペクトル分布のキセノンランプを用いたソーラーシミュレータで  $100$  mW/cm<sup>2</sup> の条件下で太陽電池特性を測定した。

【0097】(比較例) 図8に比較例として前述の文献にもとづき3層のセルの色素増感型太陽電池モジュールの製造法を示す。

【0098】図8(a)に示すように、 $100 \times 100$  mm 厚み  $1.1$  mm の透明導電膜 232 (厚さ  $500$  nm) 付きのガラス基板 231 にセルを直列接続させるためセル間絶縁を目的に  $50$   $\mu$ m 幅のスクライブ 233 を YAG レーザーを用いて加工した。

【0099】光電極 235 は酸化チタン平均粒子径  $25$  nm 以下の粒子を分散しセルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し最終的に酸化チタン固形分濃度  $10$  wt% になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。

【0100】図8(b)に示すように、スクリーンは、幅  $90$  mm 長さ  $90$  mm で、印刷可能なパターンのスクリーンを用いた。印刷、乾燥後  $450^\circ$  C で焼成した。膜の厚みは  $10-15$   $\mu$ m であった。

【0101】図8(c)に示すように、焼成後の光電極 235 の膜を超硬製のニードルにて7セルが直列接続できるよう所定位置にスクライブを行った。このとき、局所的に焼成中にできたと思われるマイクロクラックが発生していた。

【0102】図8(d)に示すように、セパレータ 236 にはルチル  $100\%$  の酸化チタン平均粒子径  $0.3$   $\mu$ m の粒子と平均1次粒子径  $20$  nm の酸化ジルコニウムを分散しセルロース系バインダ混合した。

【0103】図8(e)に示すように、その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に酸化チタン、酸化ジルコニウム固形分濃度  $15$  wt% になるようスクリーン印刷用のペーストを調合した。幅  $90$  mm、長さ  $90$  mm で印刷可能なパターンのスクリーンを用いスクライブを行った光電極 235 の膜に重なるよう印刷した。セパレータ 236 の膜厚は  $3-5$   $\mu$ m であった。焼成後の膜を光電極と同様に、超硬製のニードルにて7セルが直列接続できるよう所定位置にスクライブを行った。このとき、セパレータ 236 にはマイクロクラックの発生が認められなかった。

【0104】図8(e)に示すように、その後対極 237 のカーボンを比表面積  $800$  m<sup>2</sup>/g 以上のカーボンブラック、平均粒子径  $5$   $\mu$ m のグラファイト、平均1次粒子径  $6$  nm の酸化チタンを  $1:5:1$  としセルロース系バインダを混合した。その後ブチルカルビトール等溶媒置換しながら混合し、最終的に固形分濃度  $30$  wt% になるようペーストを調合し、幅  $90$  mm 長さ  $90$  mm で、印刷可能なパターンのスクリーンを用いスクライブを行ったセパレータ 237 の膜に重なるよう印刷した。

【0105】その後、上記印刷されたものを乾燥し、 $450^\circ$  C で対極を焼成した。対極の膜厚みは  $20-60$   $\mu$ m であった。光電極～対極部全体の膜厚は  $30-85$   $\mu$ m であった。

【0106】図8(g)に示すように、焼成後の対極の膜を超硬製のニードルにて7セルが直列接続できるよう所定位置にスクライブを行った。上記の方法で7セル直列接続されたモジュールを3つ作製した。

【0107】その他の色素吸着、モジュールの完成、太陽電池の特性測定は上記実施例1～実施例3と同様であるので説明は省略する。

【0108】表2は、実施例2、実施例3、比較例の結果を表した測定結果である。

【0109】

【表2】

No	サンプル	対応図	変換効率	歩留まり
4	実施例2	図6	$\eta = 5.56\%$	3/3
5		図7	$\eta = 5.33\%$	
6			$\eta = 5.61\%$	
7	実施例3	図6	$\eta = 5.19\%$	2/3
8		図7	$\eta = 5.04\%$	
9			$\eta = 1.97\%$	
1	比較例2	図8	$\eta = 3.54\%$	0/3
2		図9	$\eta = 4.01\%$	
3			$\eta = 0.18\%$	

比較例2のNo. 1-3はモジュールの測定中にも不安定な挙動を示し、繰り返しの測定では3回目にモジュールが光電変換を示さなくなった。故障の詳細を一部分解して調べてみると、熱融着シールが完全除去できなかった光電極層を巻き込み、そこから電解液がしみ出し隣のセルと液間短絡をしたり、対極237のカーボンが透明導電膜232に一部接触しマイクロショートが発生していた。また光電極235をスクライブした際に透明導電膜232の一部を損傷した欠陥が認められた。また総じて電解液や光電極内部に黒色の対極材料カーボン粒子が浮遊、付着していた。

【0110】一方、実施例2においてはいずれもモジュールのセル間シールは良好で、比較例にみられた電解液がしみ出し、隣のセルとの液短絡は皆無であった。電解液や光電極内部に黒色の対極材料カーボン粒子が浮遊、付着もなく、こうしたカーボン粒子はスクライブした際に除去しきれなかった加工屑が原因と考えられる。

【0111】また実施例3においてもいずれもモジュールのセル間シールは良好で、比較例2にみられた電解液がしみ出しや隣のセルと液短絡は皆無であった。

【0112】実施例2、実施例3とも比較例2と比較して変換効率も高いことが確認された。

【0113】以上のことから、光電極を2層以上とし、透明導電膜に接する1層を緻密層で構成する色素増感型太陽電池は変換効率の向上と信頼性を高めることが明白になった。

【0114】また、直列接続するセルで構成されるモジュールの各セルの光電極、セパレータ、対極をそれぞれパターンで区切ったスクリーンで印刷後、焼成する事が、全面を印刷後、加工で、そのセルのパターンを形成する従来の方法に比べ、クリーンで加工屑が引き起こす故障を解消する効果が大きいことが判明した。

【0115】

【発明の効果】本発明の請求項1の発明は、ガラス基板に透明導電膜が積層され、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極が積層され、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極が積層され、前記第2光電極に多孔質

からなるセパレータが積層され、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極が積層され、前記第1光電極と前記第2光電極には光増感色素が担持され、前記透明導電膜と前記対極の間に電解液が充填された色素増感型太陽電池であって、前記第1光電極の構成粒子の平均粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池であるので、第1光電極に第2光電極よりも微細な平均粒子径をもつ構成粒子を用いることにより第1光電極は第2光電極に比べ緻密化される。カーボンを主体とする多孔質対極の印刷の際、例えば多孔質からなるセパレータや第2光電極に浸透しても透明導電膜に接触する第1光電極層が緻密化しており、第2光電極を通過したカーボンの通過を防ぎ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し変換効率が向上する。

【0116】請求項7の発明は、本発明の請求項1の製造方法に関する発明であって、ガラス基板に透明導電膜を積層する工程と、前記透明導電膜に緻密質からなる第1光電極を積層する工程と、前記第1光電極に多孔質からなる第2光電極を積層する工程と、前記第2光電極に多孔質であるセパレータを積層する工程と、前記セパレータに多孔質であるカーボン層からなる対極を積層する工程とからなる色素増感型太陽電池の製造方法であって、前記第1光電極の構成粒子径は前記第2光電極の構成粒子の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法であるので、カーボンを主体とする多孔質対極を印刷する際、例えば多孔質層からなるセパレータや第2光電極にカーボンが浸透しても、透明導電膜に接触する第1光電極を緻密な層にすることにより第2光電極を通過したカーボンの通過を防ぎ、直接カーボンが光電極側に設置された透明導電膜に接することなく、焼成後も太陽電池セルに組み付けると光を照射した際に光電極と対極に電位が発生し、電池として完全に機能し、また電池生産の歩留まりが向上し、変換効率

が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例のセルを製造する各工程図。

【図2】第1実施例のセルの断面斜視図。

【図3】第1実施例において対極をセパレータ端面より内方に積層した電極本体の断面斜視図。

【図4】比較例の断面斜視図。

【図5】第1実施例の色素増感型太陽電池セルの断面図。

【図6】第2実施例のモジュールを製造する工程図。

【図7】第2実施例のモジュールの断面図。

【図8】比較例のモジュールを製造する各工程図。

【図9】比較例のモジュール断面図。

【符号の説明】

31、131、231・・・ガラス基板

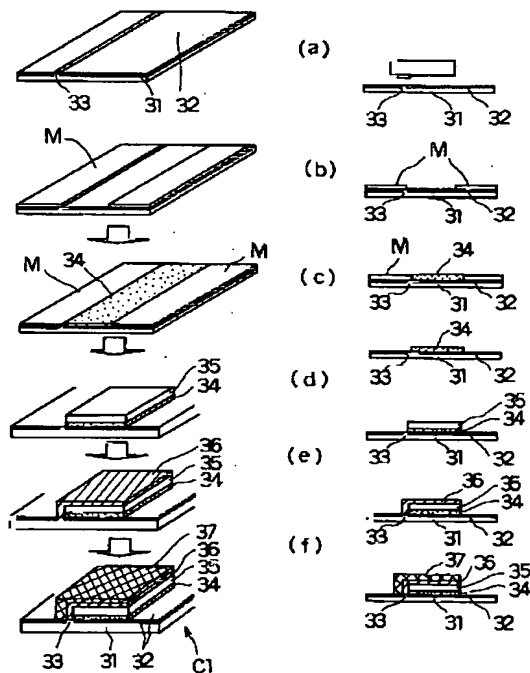
34、132・・・第1光電極

35、135、136・・・第2光電極

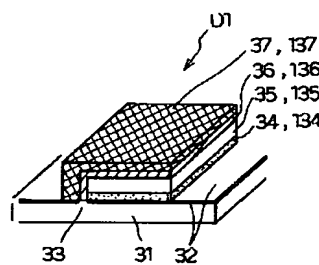
36、136、236・・・セパレータ

37、137、237・・・対極

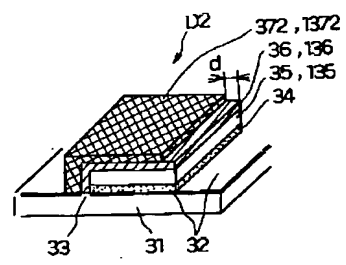
【図1】



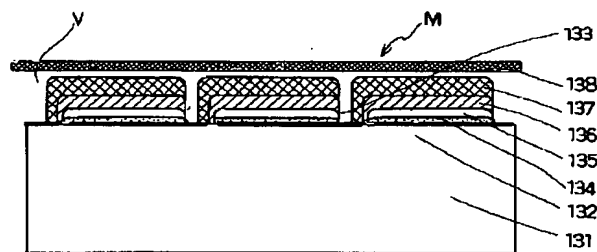
【図2】



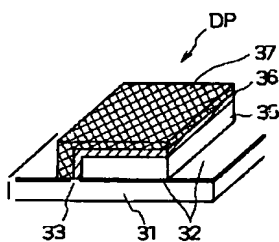
【図3】



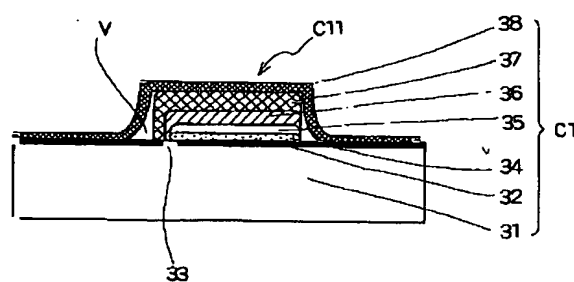
【図7】



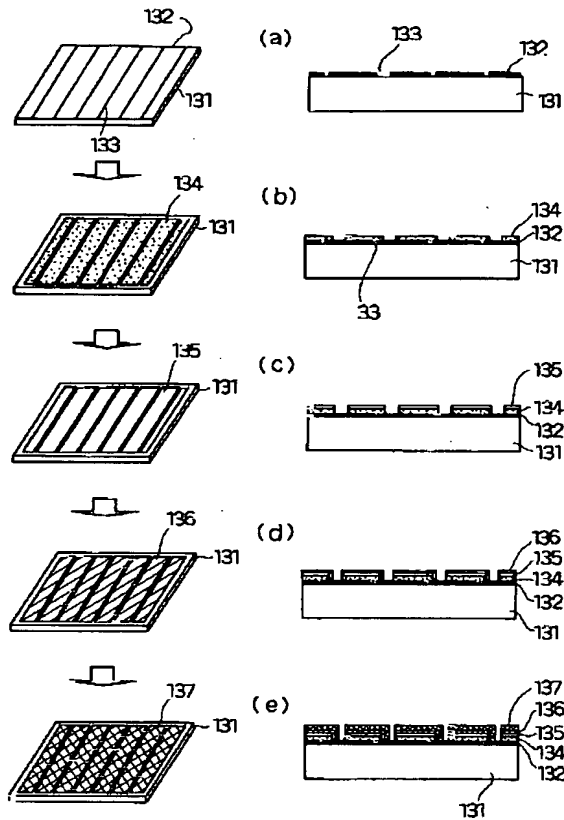
【図4】



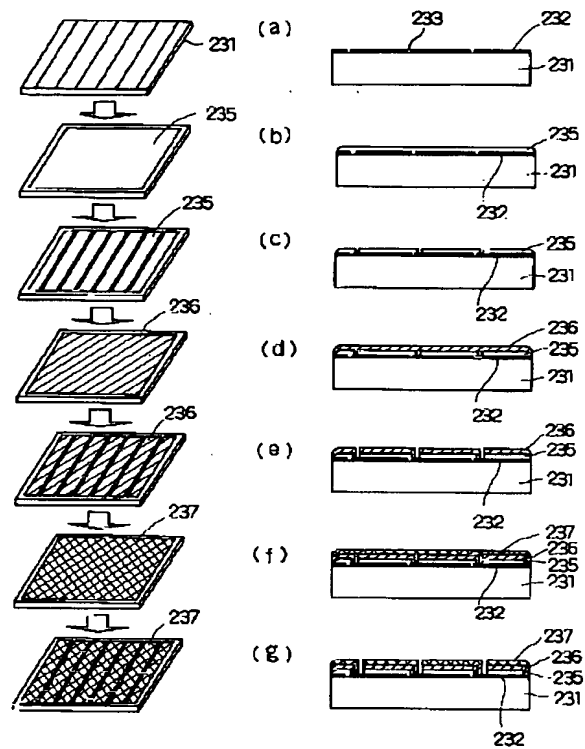
【図5】



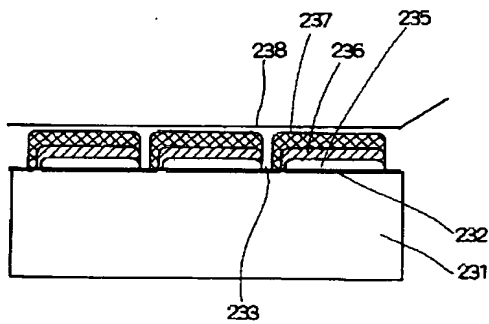
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS12 AS16 BB00 BB02  
BB10 CC06 CC11 CC14 CC16  
EE01 EE08 EE16 HH04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**